This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

.B473

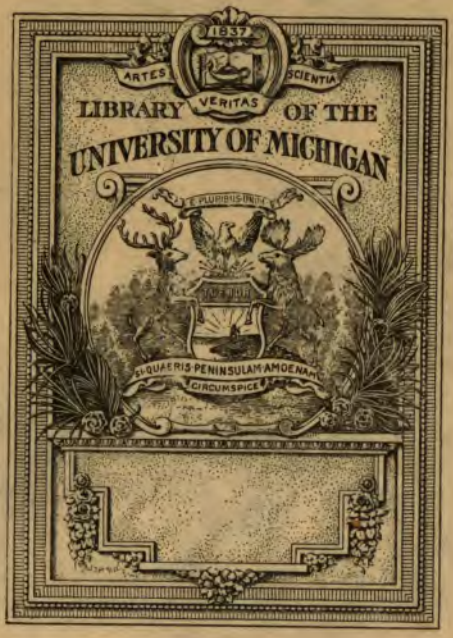
Versuch einer Bewertung chemischer Theorien.

Von

Dr. Alfred Benrath

Privatdozenten an der Universität Königsberg.

Digitized by Google



Digitized by Google

Chemical Library
QU
453
.B473

Versuch einer Bewertung chemischer Theorien.

Von

Dr. Alfred Benrath

Privatdozenten an der Universität Königsberg.

Heidelberg 1908.

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung.

Verlags-Archiv No. 233.

Digitized by Google

Alle Rechte, besonders das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen,
werden vorbehalten.

Digitized by Google

Vorwort.

Die vorliegende Schrift ist die Ausführung eines Artikels, den ich vor einiger Zeit in der Chemiker-Zeitung (1908, S. 201) veröffentlicht habe. Mir scheint eine solche Darlegung nicht überflüssig zu sein, da mehrere im letzten Jahre erschienene Werke über theoretische Chemie und besonders populär-wissenschaftliche Schriften zeigen, daß die erkenntnistheoretischen Arbeiten von *Mach* und *Ostwald* von den Chemikern noch nicht ihrem vollen Werte nach gewürdigt werden. Vielleicht kommt das daher, daß diese Forscher ihre Beispiele hauptsächlich aus der Physik genommen haben. Ich habe nun versucht, in ähnlicher Weise die Entstehung chemischer Theorien darzulegen. Daß dieses Schriftchen von den Ideen *Machs, Ostwalds* und *Walds* stark beeinflußt ist, wird jeder leicht erkennen. Wo dieser Einfluß aufhört, und eigene Denkarbeit beginnt, vermag ich nicht zu sagen.

Wenn es mir gelingt, den einen oder anderen meiner Fachgenossen davon zu überzeugen, daß bei der Aufstellung von Hypothesen nur deren Zweckmäßigkeit, nicht ihre Wahrscheinlichkeit maßgebend ist, so ist mein Zweck erreicht.

Königsberg, April 1908.

A. Benrath.

190326

Digitized by Google

Digitized by Google

Erster Abschnitt.

Terminologie.

Gesetz, Hypothese, Theorie, Regel, Vermutung.

Die Aufgabe der Naturwissenschaft ist die Erforschung der Erscheinungswelt, und eine vollständige und einfache Beschreibung der Resultate ihrer Forschung; ihr Ziel ist die praktische Verwertung der Resultate zur Hebung des sozialen Wohles der Menschheit. Ihre erste Aufgabe ist also das Aufsuchen von Tatsachen, die zweite das Registrieren derselben. Eine Reihe analoger Tatsachen faßt man zu einem Gesetz zusammen. Einige Schwierigkeit verursacht manchmal die Formulierung des Gesetzes, da man nur das den Tatsachen Gemeinsame hervorheben und von allem Nebensächlichen abstrahieren soll. Die vollkommenste Art der Formulierung ist die mathematische Gleichung, in der die Abstraktion ihren Höhepunkt erreicht hat. Fehlende Glieder des Gesetzes kann man aus der Gleichung vermuten, und ihre Eigenschaften durch Inter- oder Extrapolationen voraussagen. Interpolationen werden häufig eine Beschreibung geben, die der experimentell ermittelten äußerst ähnlich ist, während man sich vor allzu ausgedehnten Extrapolationen hüten muß. Man darf aber eine auf diese Weise vermutete Tatsache nicht eher als solche gelten lassen, als bis man sie auch experimentell gefunden hat. Mathematische Anleitungen zu weitgehenden

Digitized by Google

Extrapolationen, die man durch Auflösung von Gleichungen gibt, welche auf Grund einiger Tatsachen aufgestellt worden sind, haben, wenn sie experimentell nicht geprüft werden können, nur rechnerischen, keinen naturwissenschaftlichen Wert. Wenn auch das Zusammenfassen von Tatsachen zu Gesetzen die Naturbeschreibung äußerst ökonomisch gestaltet, so ist es doch von Wichtigkeit, diese Ökonomie der Beschreibung dadurch zu steigern, daß man auch einige, oder wenn möglich alle Gesetze in ähnlicher Weise zusammenfaßt. Will man also eine Systematik der Gesetze erzielen, so muß man Analogien aufsuchen, die zwischen ihnen bestehen. Damit ist die Grenze der exakten Forschung erreicht. Einen Grund für diese Analogien aufzufinden, ist unmöglich, da nur die Tatsache des Geschehens festgestellt werden kann, Ursachen dagegen nicht. Wenn uns aber eine Art des Geschehens sehr vertraut ist, so erscheint sie uns selbstverständlich, während wir bei einer seltener vorkommenden Art nach der Ursache fragen. Haben wir aber eine Analogie zwischen einer selbstverständlichen und einer nicht selbstverständlichen Art ausfindig gemacht, so glauben wir letztere erklärt zu haben, und unser Kausalitätsbedürfnis ist befriedigt. Bei diesen Erklärungen handelt es sich also nur um Analogien, die zwischen zwei Vorgängen bestehen, nie aber um Begründung des einen durch den anderen. Geht man aber weiter, und sucht man nach Gründen für diese Analogie, so ist eine Lösung des Problems nicht mehr eindeutig möglich, da das Experiment versagt.

Zwischen dem Druck, den starre Körper, die bewegt werden, auf eine Wand ausüben, und dem Gasdruck besteht offenbar gewisse Analogie. Wollte man für diese einen Grund aufsuchen, so müßte man die Gase entweder als starre Körper oder die starren Körper als Gase ansehen. Da man nun mit dem Verhalten starrer Körper

Digitized by Google

vertrauter ist als mit dem der Gase, so hat man sich zu ersterer Annahme entschlossen. Da aber die Gase offenbar keine starren Körper sind, so hilft man sich in der Weise, daß man unmeßbar kleine, nicht wahrnehmbare Teilchen derselben starr sein läßt. Diese Festsetzung kann experimentell nicht geprüft werden, sie ist transzendent, und daher nicht naturwissenschaftlich, sie ist völlig willkürlich, hat keinen Erkenntniswert, und wenn sie sich nicht als Grundlage zu einer Klassifikation verwerten läßt, so muß der Naturforscher sie als Gedankenspielerei verwerfen.

Eine solche willkürliche Annahme, die man zur Erklärung, das ist naturwissenschaftlich gesprochen zur Klassifikation von Tatsachen oder Gesetzen konstruiert hat, wird Hypothese genannt. Ein System, in welchem eine Reihe von Gesetzen mit Hilfe einer Hypothese klassifiziert wird, nennen wir eine Theorie. Mit der Aufstellung einer Theorie ist also die Aufgabe des Forschers gelöst, während jede Bemühung, ein metaphysisches Weltbild zu konstruieren, außerhalb seiner Sphäre liegt.

Von einer solchen Auffassung der Naturwissenschaften sind wir aber noch weit entfernt. Überall sehen wir das Bestreben, die Naturwissenschaften in den Dienst philosophischer Spekulation zu stellen, ihre Ergebnisse also gleichsam als Bausteine für eine philosophische Weltanschauung anzusehen. Dadurch wird das Prinzip der Arbeitsteilung durchbrochen, und aus der Naturforschung wird eine Art von Naturphilosophie.

Die Naturforscher begehen also häufig den Fehler, den von ihnen selbst geschaffenen ökonomischen Hilfsmitteln Erkenntniswert zuzusprechen, den sie, was schon aus ihrer Erstehungsweise hervorgeht, nicht besitzen können. Daß die mit ihrer Hilfe gewonnene Erkenntnis nur scheinbar ist, sieht man schon daraus, daß fast jeder Forscher sich eine eigene Hypothese konstruiert. Naturgemäß kann aber

Digitized by Google

nur eine Erkenntnis die richtige sein, während viele voneinander verschiedene Hilfsmittel zu einer Klassifikation von Tatsachen denkbar sind. Unter den vielen vorgeschlagenen Hilfsmitteln werden die Forscher das zweckmäßigste wählen und mit Erfolg verwenden, obwohl für seine Richtigkeit kein anderer Anhaltspunkt vorhanden ist als die Tatsache, aus der es willkürlich abgeleitet worden ist. Beweise für die Richtigkeit solcher Annahmen sind nicht zu erbringen, da es sich um transzendente Vorstellungen handelt. Wenn es auch noch so viele Tatsachen gibt, die zu derselben Vorstellung führen, so wird damit nur bewiesen, daß diese zur Klassifikation vieler Tatsachen verwendbar ist, aber ihre Wahrheit oder Wahrscheinlichkeit wird dadurch in keiner Weise erhöht.

Dadurch, daß man der Hypothese die Fähigkeit abspricht, die Erkenntnis zu vermitteln, raubt man ihr nichts von ihrem Wert. Man schützt sie vor Angriffen erkenntnistheoretischer Natur und verhindert dadurch fruchtlose Streitigkeiten, und man erleichtert das Aufgeben einer Hypothese, wenn sich eine andere als zweckmäßiger erweist. Der heuristische Wert bleibt natürlich derselbe, denn wenn man die Hypothese als Hilfsmittel zur Systematik der Erscheinungen benutzt, so wird man mit ihrer Hilfe auch am leichtesten die im System vorhandenen Lücken ausfindig machen.

Dieser Betrachtungsweise gemäß ist die Erklärung eines Vorgangs vermittelst einer Hypothese nur der Hinweis darauf, daß man ihn mit anderen analogen Vorgängen in ein System einordnen kann, also nicht die Begründung einer Tatsache durch eine andere. Wollte man die Erklärung als eine solche ansehen, so würde man stets eine Petitio Principii begehen, denn aus der zu begründenden Tatsache, die man experimentell gefunden hat, leitet man die Hypothese ab, stellt diese als Tatsache hin, und be-

Digitized by Google

gründet so die wirkliche Tatsache. Solch erschlichene Begründungen findet man in chemischen Lehrbüchern in großer Menge, einige typische mögen hier aufgeführt werden:

„Die Gase üben einen Druck auf die Gefäßwand aus, weil die in steter Bewegung befindlichen Gasmoleküle gegen dieselbe anstoßen;" „Der Grund für die Abweichung der Gase vom *Boyle*'schen Gesetz liegt darin, daß die Moleküle eine gegenseitige Anziehung ausüben;" „Das Wasser verringert von 0° bis 4° sein Volumen, weil es seine Konstitution ändert;" „Ein Strom von 96540 Coulombs scheidet Jonenäquivalente an den Elektroden ab, weil Jonenäquivalente eine Ladung von 96540 Coulombs tragen;" „Die kolloidalen Moleküle tragen in Lösungen elektrische Ladungen, sie wandern daher mit dem Strom;" usw.

Eine Hypothese, die nur von transzendenten Dingen handelt, kann natürlich ohne weiteres nicht einer Klassifikation der Erscheinungen zugrunde gelegt werden. Man hilft sich dabei so, daß man eine Festsetzung trifft, die man aus der Hypothese ableitet unter der Voraussetzung, daß die von der Hypothese behandelten Gegenstände Tatsachen seien. Eine solche Festsetzung nennt man Regel. Da nun die Hypothese zur Erklärung der Tatsachen konstruiert worden ist, so wird die Regel zu deren Klassifikation auch aller Wahrscheinlichkeit nach geeignet sein. Die Hypothese von *Avogadro*, nach welcher in gleich großen Gasvolumen dieselbe Anzahl von Molekülen vorhanden ist, hat zu der Klassifikationsregel geführt, daß gleich große Volumina von Gasen chemisch vergleichbare Massen enthalten sollen. Es ist wohl möglich, daß sich bei der Kombinierung dieser Regel mit anderen Klassifikationsprinzipien Unstimmigkeiten herausstellen, man ist aber darum nicht zu dem Satze berechtigt: „Die *Avogadro*'sche Regel ist nicht ganz genau." Von der Genauigkeit oder Ungenauigkeit einer Regel kann nie die Rede sein, weil sie

Digitized by Google

eine willkürliche Festsetzung und keine mathematische Ableitung ist. Auch die Angabe: „Im gasförmigen Zustand ist das Molekulargewicht am zuverlässigsten zu ermitteln" ist eine Selbstverständlichkeit, da die *Avogadro*'sche Regel doch die Urfestsetzung für Molekulargewichtsbestimmungen ist. Ähnlich verhält es sich mit den Klassifikationsregeln der organischen Chemie, die das einzig Bleibende, man könnte sagen das Ziel der zahlreichen Hypothesen sind. (Siehe Abschnitt IV.)

Schließlich muß man scharf unterscheiden zwischen Hypothese und Vermutung. Der Unterschied besteht darin, daß die erstere, die sich auf transzendente Vorstellungen bezieht, nie, letztere dagegen, die sich auf wahrnehmbare Dinge bezieht, in den meisten Fällen experimentell geprüft werden kann. Während also Vermutungen Experimente veranlassen und so für den Fortschritt der Wissenschaft unentbehrlich sind, haben die Hypothesen nur dann Wert, wenn sie die Aufstellung einer Klassifikationsregel ermöglichen.

Ebenso wie das System zu Vermutungen Anlaß geben kann, wie gewisse Lücken in ihm ausgefüllt werden sollen, und so die Forschung fördert, ebenso kann es den Fortschritt hemmen, wenn man vergißt, daß es willkürlich konstruiert worden ist, und man zu der Ansicht kommt, Erscheinungen, die nicht in das System hineinpassen, seien nicht möglich. Der schöpferische Geist des Forschers aber kennt solche Schranken nicht, und so geht die Wissenschaft ruhig ihren Gang, zu gleicher Zeit mit Hilfe und trotz der Hypothesen. Wahren Fortschritt haben immer nur neue Tatsachen gebracht.

Digitized by Google

Zweiter Abschnitt.

Entwickelung der Phlogistontheorie.

Wenn wir die Dinge der Außenwelt betrachten, so wirken ganz bestimmte Eigenschaften derselben auf unsere Sinnesorgane ein. Die nächstliegende Annahme, die sich dem Beschauer hinsichtlich der Zusammensetzung der Dinge aufdrängt, ist die, daß diese Eigenschaften die Manifestationen bestimmter Bestandteile der Dinge sind, daß die Dinge also aus Stoffen bestehen, die man als Verkörperungen der Eigenschaften auffassen kann. Nach der Vorstellung der griechischen Philosophen enthalten alle Stoffe die Verkörperung der Festigkeit, die Erde, die der Flüssigkeit, das Wasser, und die der Flüchtigkeit, die Luft, da fast alle Stoffe in den festen, den flüssigen und den dunstförmigen Zustand übergeführt werden können. Zu gleicher Zeit sind alle Stoffe kalt oder warm, sie enthalten also kleinere oder größere Mengen von Feuer. Diese Verkörperungen der allgemeinsten Eigenschaften der Dinge wurden Elemente genannt. Den Alchimisten, die einen auf ganz spezielle Dinge gerichteten engeren Interessenkreis besaßen, genügten diese Elemente nicht. Ihnen erschienen andere Eigenschaften wie Farbe, Brennbarkeit, Schwere, Schmelzbarkeit usw. besonders wichtig. Den Verkörperungen dieser Eigenschaften, die eigentlich in dieselbe Klasse von Begriffen gehören wie die Elemente, gaben sie den Sammelnamen Prinzipien. Man war sich darüber einig, daß Elemente und Prinzipien,

Digitized by Google

in bestimmter Weise miteinander gemischt, die irdischen Stoffe zusammensetzen, daß diese nie ein Element oder Prinzip allein besitzen, daß es aber Stoffe gibt, die wegen ihres großen Gehalts an einem solchen dem Ideal, das man sich davon gebildet hat, äußerst ähnlich sind.

Wenn es gelingt, die Mischung der Elemente und Prinzipien, wie sie sich in den natürlich vorkommenden Stoffen darstellt, zu ändern, so muß es auch möglich sein, beliebige Stoffe aus anderen darzustellen. Die Bemühungen, solche Umwandlungen zu erzielen, haben natürlich nur Berechtigung, wenn sie Nutzen versprechen. Niemand hätte sich je der Mühe unterzogen, gleichgültige Stoffe zu erzeugen. Nur die edlen Metalle Silber und Gold haben immer aufs neue zu solchen Versuchen angereizt. Gibt man dem Kupfer weiße Farbe, so erhält man ein silberähnliches Metall, färbt man Silber gelb und gibt man ihm Schwere, so wird es zu Gold. Manchmal sind die auf diese Weise künstlich dargestellten Metalle wegen Mangels an einem Prinzip minderwertig, manchmal wegen Überflusses an einem anderen, wichtigen überkarätig. Im ersten Fall muß die Kombinierung mit einem an dem fehlenden Prinzip reichen, im anderen mit einem an dem überschüssigen armen Stoff das gewünschte Metall zutage fördern. Wichtig ist, daß man dabei möglichst ökonomisch zu Werke geht. Ebenso wie man mit wenig Sauerteig eine große Menge Brotteig durchsäuern, mit wenig Farbstoff ein ganzes Gewand färben kann, ebenso muß man mit Hilfe kleiner Mengen eines Stoffes, der die Prinzipien, die dem zu veredelnden Metall fehlen, in hohem Maße enthält, große Mengen von diesem umwandeln können. Der Stoff, welcher diesen Ansprüchen genügt, wird der Stein der Weisen genannt. Das Hauptaugenmerk der Goldmacher muß also auf die Darstellung des Steines der Weisen gerichtet sein.

Digitized by Google

Man sieht, wie sich die antike und scholastische Elementen- und Prinzipienlehre folgerichtig aus der naiven Naturanschauung entwickelt hat. Die Möglichkeit der Goldverwandlung ist eine Forderung dieser Theorie. Da negative Ergebnisse einer Untersuchung nicht notwendig ein Beweis für die Unrichtigkeit des erstrebten Zieles sind, sondern ebensowohl dadurch erklärt werden können, daß man einen falschen Weg gewählt hat, so konnte das Mißlingen der Verwandlungsversuche kein Grund für die Alchimisten sein, ihr Streben nach dem lockenden Ziel aufzugeben. Erst der Umschwung in unserem naturwissenschaftlichen Denken, der sich seit den Tagen der Renaissance auf Grund astronomischer und physikalischer Beobachtungen vollzogen hat, entzog den alchimistischen Bestrebungen den theoretischen Boden. Damit erschien die Fortführung der Versuche aussichtslos, wie lockend auch noch manchem das Ziel erscheinen mochte. Tatsächlich ist die Unmöglichkeit solcher Umwandlung nicht bewiesen, sicher ist nur, daß den Alchimisten die Metallverwandlung nicht gelungen ist.

Es ist schon oben gezeigt worden, daß den Alchimisten die vier Elemente der griechischen Philosophen auf die Dauer nicht genügten. Die metallurgischen Prozesse ließen Erscheinungen zutage treten, welche die Einführung neuer Prinzipien forderten. Da das Feuer das wichtigste Agens war, mit dessen Hilfe man die Stoffe kombinierte und zerlegte, so war zunächst die Erforschung der Änderung von Eigenschaften derselben unter dem Einfluß der Hitze geboten. Es stellte sich heraus, daß einige Stoffe völlig unschmelzbar, andere verglasbar sind, daß einige zu Flüssigkeiten schmelzen und dann verdampfen, andere ohne zu schmelzen sublimieren, daß einige mit Flamme verbrennen, andere unverbrennbar sind, daß einige Metalle verbrennen, andere schmelzen, andere in eine erdige Substanz verwandelt werden.

Digitized by Google

Außer der Analyse mittelst des Feuers waren in Gebrauch die nach dem Geruch und nach dem Geschmack. Je nach der Wichtigkeit, die die Forscher der einen oder der anderen Eigenschaft zuschrieben, stellten sie dieses oder jenes Prinzip in den Vordergrund. Wenn sie diesen Prinzipien auch die Namen der Stoffe gaben, die nach ihrer Ansicht am meisten davon enthielten, so wiesen sie doch immer wieder darauf hin, daß keine Identität, sondern nur eine Ähnlichkeit vorliege. Der Sulphur als das Prinzip der Brennbarkeit und der Farbe wurde mit dem natürlichen Schwefel nicht als identisch angesehen, ebensowenig der Mercurius als Prinzip der Flüchtigkeit mit dem metallischen Quecksilber und das Sal als Prinzip der Nichtflüchtigkeit mit dem Kochsalz. Diese Bezeichnungen sollten nur ausdrücken, daß die natürlichen Stoffe die genannten Eigenschaften in hohem Maße besitzen. Daß die Einführung einer einzigen Bezeichnung für zwei verschiedene Begriffe zu Mißverständnissen Anlaß gab, sieht man deutlich aus der alchimistischen Literatur, in der man häufig der Verwechslung des Prinzips mit dem Naturstoff begegnet. Solche Mißverständnisse können aber den Schöpfern der Theorie nicht zur Last gelegt werden.

Diese unzweckmäßige Nomenklatur suchte nun *Becher* 1669 dadurch zu verbessern, daß er den Prinzipien den Gattungsnamen „Erden" beilegte. Dadurch sollte ausgedrückt werden, daß sie stofflicher Natur sind. Da nämlich nach der griechischen Anschauung nur gleichartige Stoffe miteinander Verwandtschaft haben, so müssen alle Bestandteile fester Körper erdiger Natur sein. Die Speziesnamen deuten darauf hin, daß es sich um in der Natur nicht vorkommende Gebilde handelt, die aber doch mit solchen Ähnlichkeit haben. Dem Sal entspricht die Terra lapidea, dem Mercur die Terra mercurialis, dem Sulfur die Terra pinguis. Das Neue in *Bechers* Auffassung ist

Digitized by Google

die Zurückführung scheinbar heterogener Erscheinungen, nämlich der Verbrennung irgend welcher Stoffe und der Verkalkung der Metalle auf eine einzige Ursache: Alle brennbaren Stoffe und verkalkbaren Metalle enthalten die Terra pinguis, die bei der Verbrennung und der Verkalkung entweicht. Neue Begriffe hat auch *Bechers* Schüler *Stahl* nicht eingeführt, wohl aber eine zweckmäßige Bezeichnung für das Prinzip der Brennbarkeit, das er „Phlogiston" nannte, wodurch jede Verwechslung mit natürlich vorkommenden Stoffen unmöglich wurde. Von diesem Phlogiston erhielt die Verbrennungstheorie den Namen Phlogistontheorie. In ihr soll die Tatsache, daß alle brennbaren Stoffe während des Brennens ihre Brennbarkeit verlieren, mittels der Hypothese erklärt werden, daß alle brennbaren Stoffe Phlogiston, die Verkörperung der Brennbarkeit enthalten, die während des Verbrennens daraus entweicht.

Außer dieser Theorie haben *Becher* und *Stahl* ein neues wichtiges Moment in die Wissenschaft eingeführt, nämlich die Prüfung der Zulässigkeit einer Hypothese mit Hilfe des Experiments. Wenn auch das Phlogiston selbst nicht darstellbar ist, so kann es doch von einem Stoff auf den andern übertragen werden, ein brennbarer Stoff kann also seine Brennbarkeit an einen nicht brennbaren abgeben. Nachdem schon *Becher* nachgewiesen hatte, daß Metalle und Kohle dasselbe brennbare Prinzip enthalten, da man verkalkte Metalle durch Erhitzen mit Kohle zu Metallen reduzieren kann, zeigte *Stahl*, daß man auf demselben Wege verbrannten Schwefel wieder in mineralischen Schwefel verwandeln kann. Er bindet Schwefelsäure an Alkali, glüht mit Kohle und scheidet aus dem Reaktionsprodukt den Schwefel mit Hilfe von Säuren ab.

Diese Prüfung einer Hypothese, die mit der Goldmacherei kaum noch in Zusammenhang steht, durch Experimente, zeigt, daß *Becher* und *Stahl* in einer Zeit leben,

Digitized by Google

in der sich eben aus der Kunst der Alchimisten eine Wissenschaft entwickelt hat, die für wert gehalten wird, ihrer selbst wegen betrieben zu werden. Das ist natürlich nur dann zu verstehen, wenn man bedenkt, daß das durch Jahrhunderte fortgesetzte Laborieren die Darstellung vieler Stoffe kennen gelehrt hatte, die nicht wenig dazu beitrugen, das wirtschaftliche Wohl des Landes zu heben, und daß man nicht mit Unrecht hoffte, daß eine systematische Durchforschung dieses Wissenszweiges noch viel Nützliches zum Vorschein bringen werde. Dieses Bestreben, die Erforschung der Natur auf breiter Basis als soziale Aufgabe in Angriff zu nehmen, macht sich in der zweiten Hälfte des siebzehnten Jahrhunderts in allen Gebieten bemerkbar. Die einzelnen Disziplinen beeinflussen einander, neue Beobachtungen rufen neue Hypothesen hervor, so daß innerhalb kurzer Zeit ein Umschwung in dem wissenschaftlichen Denken eintritt. Während sich dieser Umschwung in der Chemie vollzieht, ist die Phlogistontheorie die herrschende Lehrmeinung, die sich mit zäher Lebenskraft allen neuen chemischen Beobachtungen anschmiegt, schließlich aber dem Ansturm wichtiger Ergebnisse physikalischer Forschung, die sie nicht zu deuten vermag, erliegt.

Obwohl die Prinzipienlehre, die aus naiver Naturbetrachtung erwachsen war, durch das Ansehen des *Aristoteles* nachhaltig gestützt wurde, so stellte sich doch schon zur Zeit der Alchimisten ihre Unzulänglichkeit heraus. Es wäre ein leichtes gewesen, Gold künstlich darzustellen, wenn man der Prinzipien in reiner Form hätte habhaft werden können. Dies erwies sich aber als unmöglich, da alle natürlich vorkommenden Stoffe mehr als ein Prinzip enthalten, wie sehr sie sich auch dem Ideal eines bestimmten nähern. Schwefel, der ja die Brennbarkeit gleichsam verkörpert, ist nebenher fest, schmelzbar, verdampfbar, gefärbt usw. Wenn auch die Brennbarkeit alle anderen

Digitized by Google

Eigenschaften an Bedeutung überwiegt, so sind diese doch stes zugleich mit ihr vorhanden und von ihr untrennbar. Bringt man also Stoffe, welche die für das Gold wichtigen Prinzipien in hohem Maße enthalten, zusammen, so muß man auch die wenn auch geringe Menge der anderen in den Kauf nehmen, so daß das entstehende Metall dem Golde wohl sehr ähnlich sein kann, aber aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mit ihm identisch sein wird. Andererseits hatte sich gezeigt, daß solche Komplexe von Prinzipien, wie Gold und Silber, nur schwierig zerstört werden können, und daß man sie aus ihren Lösungen mit Leichtigkeit zurückgewinnt.

Diese Beobachtungen hat in präziser Form zuerst *Robert Boyle* 1661 dargelegt. Seiner Ansicht nach ist es vernünftiger, zunächst nicht die Prinzipien selbst zu erforschen, sondern die Prinzipienkomplexe oder Stoffe, die entweder rein in der Natur vorkommen, oder doch aus Naturstoffen mit leichter Mühe abgeschieden werden können. Solche Stoffe nun, die man nicht weiter zerlegen kann, nennt *Boyle* die natürlichen Elemente des Chemikers. Der *Boyle*'sche Vorschlag hat den Nachteil, daß die alte Bezeichnung Element für neu eingeführte Begriffe beibehalten wurde. Dadurch wurde große Verwirrung hervorgerufen, denn lange Zeit blieben nun die griechischen Elemente neben den alchimistischen Prinzipien und den *Boyle*'schen Elementen bestehen. Da aber die größere Zweckmäßigkeit der letzteren allmählich den Forschern einleuchtete, so verschwanden die anderen nach und nach aus der Literatur. Die meisten alchimistischen Prinzipien konnten in der Folgezeit nicht als Elemente im Sinne *Boyles* aufgefaßt werden, während andere, wie Feuer, Wasser und Phlogiston, diese Wandlung überdauerten. Das Phlogiston wurde zum hypothetischen Element, das noch nicht dargestellt war, dessen Existenz aber wohlbegründet erschien. Daß Luft nicht als

Digitized by Google

Element, sondern als Gemisch mehrerer Gase angesehen werden muß, wurde durch *Black*, *Priestley*, *Cavendish* und *Scheele* bewiesen, während Analytiker wie *Geoffroy* und *Bergman* die Erde als aus vielen erdigen Stoffen gemischt erkannten. Von größtem Interesse war nun die Erforschung der Natur des Phlogistons, das mit jeder neuen Entdeckung rätselhafter wurde. Nach der *Stahl*'schen Theorie ist es in allen brennbaren Stoffen enthalten, aus denen es beim Verbrennen entweicht. Es gelang aber nicht, irgendeinen allen gemeinsamen Stoff zu isolieren außer Wärme und Licht, von denen erstere immer, letzteres häufig bei Verbrennungen frei wird. Es liegt also nahe, Wärme und Licht in bestimmter Vereinigung als Phlogiston anzusehen. Dies tat *Macquer* 1752. Über die Art, in der die Körper mit diesen Stoffen verbunden sind, weiß er keine Auskunft zu geben. Von gewöhnlicher Wärme ist das Phlogiston verschieden, denn ein phlogistonreicher Stoff gibt keine Wärme an einen ihn berührenden ab, was ein wärmereicher stets tut. Während Wärme, die man zu einem dichten Stoff hinzubringt, diesen verflüssigt, tut Phlogiston das nicht ohne weiteres. Während ein erwärmter Körper beim Abkühlen wieder die alten Eigenschaften erhält, bewirkt die Vereinigung mit Phlogiston bleibende Umwandlungen. Identisch mit Wärme ist also das Phlogiston nicht, man kann es als Feuer ansehen, das noch mit einem unbekannten Substrat verbunden ist.

Die Entdeckung der Gase, besonders der brennbaren Luft und der Feuerluft, und ihrer Wirkungen gab neue Anregung zu Spekulationen über die Natur des Phlogistons. Nach *Cavendish* ist Sauerstoff dephlogistisiertes Wasser, Wasserstoff eine Verbindung von Wasser und Phlogiston. Vereinigt man beide miteinander, so wird das Wasser des Wasserstoffs frei, das entweichende Phlogiston tritt mit Sauerstoff zu Wasser zusammen. *Priestley* und *Kirwan*

Digitized by Google

halten den Wasserstoff für identisch mit Phlogiston, da er Metallkalke zu Metallen reduziert. Nach *Scheeles* Anschauungen, die aber häufig wechseln, besteht die Wärme aus Phlogiston und Sauerstoff, da beim Verbrennen brennbarer Stoffe in Sauerstoff Hitze entwickelt wird. Wird die Vereinigung des Phlogistons mit Sauerstoff sehr lebhaft, so entsteht Licht. Wasserstoff dagegen besteht aus Hitze und Phlogiston, da die Reduktion der Metallkalke zu Metallen mit Wasserstoff unter Erwärmung bewerkstelligt wird. Löst man ein Metall in Vitriolsäure auf, so wird Wasserstoff als Verbindung der im Metall vorhandenen Wärme mit dem Phlogiston frei.

Die Tatsache, daß die scharfsinnigsten Forscher jener Zeit einander so widersprechende Ansichten über die Natur des Phlogistons äußerten, läßt sich nur so erklären, daß es an einem Kriterium für die Erscheinungen fehlte, die man als Stoffe auffassen sollte. Als ein solches Kriterium erwies sich das von den Physikern und Astronomen aufgefundene Gesetz von der Erhaltung der Masse, das erst klar erkannt werden konnte, nachdem *Newton* die Gravitationsgesetze erforscht hatte. Man kann nicht behaupten, daß die Chemiker jener Tage die Wage nicht benutzt hätten, im Gegenteil, sie haben die Gewichte aller Materialien, die sie anwandten und der Produkte, die sie erhielten, registriert, wie wir in ähnlichen Fällen die Farbe oder die Dichtigkeit aufschreiben. Aber ebenso wie für uns diese Eigenschaften, so war für die alten Chemiker das Gewicht verhältnismäßig bedeutungslos, da sie keine weitgehenden Schlüsse daraus ziehen konnten. Die *Aristotelische*, aus naiver Naturbetrachtung entsprungene Ansicht, daß Feuer und Luft leicht, Wasser und Erde dagegen schwer sind, wurde nur sehr langsam durch die *Newton*'sche abgelöst, nach welcher alle Stoffe, auch die Gase, Schwere haben. Erst als der Physiker *Lavoisier*, der mit diesem Grund-

Digitized by Google

satz vertraut war, ihn auf chemische Vorgänge anwandte, da gewann das Gewicht der Stoffe auch für den Chemiker Bedeutung. Da lernte man erkennen, daß die oft beobachtete Gewichtszunahme bei der Verkalkung nur von der Aufnahme, nicht von dem Entweichen eines Stoffes herrühren könne, daß also das Phlogiston nicht zu den wägbaren Stoffen gehöre. Einen geistreichen Versuch, die Phlogistontheorie zu halten, machte *Wiegleb*, indem er, wie schon vor ihm *Scheffer*, dem Phlogiston negative Schwere zuschrieb. Nach ihm ist Wasserstoff eine Verbindung von Wasser und Phlogiston, dessen negatives Gewicht die Verbindung leichter erscheinen läßt als die eine Komponente, das Wasser. Wirkt nun der Wasserstoff auf Metallkalke ein, so wird das Wasser des Wasserstoffs mit der ihm eigentümlichen Schwere frei, während das Phlogiston das Gewicht des Metallkalks um ebensoviel verringert wie früher das des Wassers. Diese Annahme mußte fallen, als die synthetischen Versuche von *James Watt* und *Cavendish* und die analytischen der holländischen Chemiker dargetan hatten, daß Wasser kein Element, sondern eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff ist. Als die *Lavoisier*'sche Anschauung immer mehr Boden gewann, machte *Gren* noch einen letzten Vermittlungsvorschlag, indem er mit dem Namen Phlogiston eine Verbindung von Wärme und Licht bezeichnete, die beide gewichtslos sind, und die bei der Verbrennung der Stoffe, welche in der Vereinigung mit Sauerstoff besteht, entweicht. Dieser Annahme gemäß ist das Prinzip der Brennbarkeit die Energiemenge geworden, die bei einer Reaktion in Form von Wärme oder Licht frei wird. In dieser Gestalt hat sich die Phlogistontheorie bis in unsere Zeit herein gerettet. Im ganzen aber hat *Lavoisier* den *Boyle*'schen Elementen zum Siege über die Prinzipien verholfen. An die Stelle der Phlogistonhypothese hat er eine andere Annahme gesetzt, nämlich die,

Digitized by Google

daß in den Verbindungen die Komponenten als solche enthalten seien. Ein Kind dieser Anschauung ist die Atomtheorie, deren Zweckmäßigkeit einstweilen noch ihre Mängel überwiegt. Ob sie dem Ansturm der Energetik weichen muß, das wird die Zukunft lehren.

Digitized by Google

Dritter Abschnitt.

Ermittelung der Atomgewichte.

Chemisch reine Stoffe. Äquivalentgewicht. Atomhypothese. Prinzip der Einfachheit und der Ähnlichkeit. Gesetz von Dulong und Petit. Avogadrosche Regel. Osmotische Methoden.

Die Alchimisten haben dem Problem des Goldmachens viel schöpferische Kraft geopfert, da sie die Tragweite ihrer Hilfsmittel überschätzten; erst als *Boyle* an die Stelle der phantasievollen Prinzipienlehre die nüchterne Elementenlehre setzte, ergab sich ein bedeutender Fortschritt dadurch, daß den Chemikern ein zwar weniger verlockendes, aber mit den vorhandenen Mitteln erreichbares Ziel gesteckt wurde. So wurde *Boyle* der Begründer der qualitativen Analyse, die sich genau in der von ihm vorgezeichneten Weise entwickelt hat.

Eine neue Einschränkung des chemischen Arbeitsgebietes führte *Lavoisier* durch, indem er nur wägbare Stoffe in den Kreis seiner Betrachtung zog und die sogenannten unwägbaren Stoffe, die wir jetzt Energiearten nennen, zu seinem System nicht berücksichtigte. Die Folge dieser Beschränkung war die Entwicklung der quantitativen Analyse.

Da aber die Analyse der Naturkörper keine übersichtlichen, klassifizierbaren Resultate lieferte, so waren noch weitergehende Einschränkungen nötig. Diese wurden von *Proust* vorgeschlagen, der den Begriff der „chemisch reinen

Digitized by Google

Stoffe" definierte. Obwohl nun chemisch reine Stoffe in der Natur nur selten vorkommen und auch künstlich oft nur mühsam dargestellt werden können, so wird diese Mühe doch reichlich dadurch belohnt, daß es gelingt, alle in der Natur vorkommenden Stoffe in eine Reihe chemisch reiner zu zerlegen, so daß man alle Stoffe als Gemische chemisch reiner auffassen kann. Während also die Zusammensetzung natürlich vorkommender Stoffe wechselt, ist die chemisch reiner konstant, gleichgültig, in welcher Weise sie dargestellt worden sind. Die Gewichtsmengen der in chemisch reinen Substanzen vorhandenen Bestandteile nennt man einander äquivalent.

Bringt man zwei chemisch reine Stoffe in Lösung zusammen, so reagieren sie miteinander, und wählt man ihre Mengen so, daß restlos zwei neue Stoffe entstehen, daß also zwei Bestandteile einander vertreten, so sind der Definition gemäß deren Mengen den Mengen der Bestandteile, mit denen sie sich verbunden haben, also auch einander äquivalent.

Versuche, die einander äquivalenten chemischen Substanzmengen zu ermitteln, stellte in großem Umfang zuerst *J. B. Richter* 1791 an, indem er die Mengen verschiedener Alkalien bestimmte, die von einer bestimmten Menge Säure neutralisiert werden. Andere Forscher dehnten die Untersuchungen auf andere Substanzen aus.

Das Experiment zeigt z. B., daß 100 g Magnesiumoxyd 140 g Calciumoxyd, 110 g Kohlendioxyd und 200 g Schwefeltrioxyd einander äquivalent sind. Aus der Analyse des Oxyds ergibt sich, daß 100 g Magnesiumoxyd aus 60 g Magnesium und 40 g Sauerstoff besteht, daß also auch diese Mengen einander äquivalent sind, und da sich 40 g Sauerstoff mit 4,44 g Wasserstoff zu Wasser vereinigen, auch zwischen diesen Mengen Äquivalenz besteht. Will man nun die relativen Äquivalentgewichte der Stoffe bestimmen,

Digitized by Google

so ist es zweckmäßig, eine der oben angeführten Zahlen als Einheit festzusetzen und die anderen mit Hilfe von dieser Einheit zu messen. Nimmt man die Menge des Wasserstoffs als Einheit an, so erhalten die Äquivalentgewichte der oben angeführten Stoffe folgende Werte: Magnesiumoxyd = 20, Calciumoxyd = 28, Kohlendioxyd = 22, Schwefeltrioxyd = 40, Magnesium = 12, Sauerstoff = 8 etc.

Diese Zahlen würden nun für alle stöchiometrischen Berechnungen genügen, wenn zwei Bestandteile miteinander nur eine einzige Verbindung bildeten. Die Analysen haben aber ergeben, daß voneinander verschiedene Stoffe aus denselben Bestandteilen bestehen können, die in verschiedenen Verhältnissen miteinander verbunden sind. Im Kupferchlorid beträgt das Äquivalentgewicht des Kupfers 31,5, im Kupferchlorür 63; im Eisenoxyd das des Eisens 18,6, im Oxydul 28, im Disulfid 14; im Naphtalin das des Kohlenstoffs 15, im Benzol 12, im Äthan 6, im Methan 3 etc. Man muß also für verschiedene Verbindungen eines Stoffes verschiedene Äquivalentgewichte für diesen gelten lassen. Dies kann natürlich nur dann geschehen, wenn diese Verbindungen nicht derselben Stufe angehören, das heißt wenn sie durch doppelte Umsetzung nicht ineinander übergeführt werden können. Diese Bedingung ist für alle in Betracht kommenden Substanzen erfüllt. Ebensowenig wie Kupferchlorür in Kupferchlorid kann man Ferrosulfat in Ferrisulfat durch doppelte Umsetzung verwandeln. Die auf diese Weise ermittelten Äquivalentgewichtszahlen geben eine gute Grundlage nicht nur für die stöchiometrische Berechnung, sondern auch für die Klassifikation chemischer Stoffe. Gibt man nämlich einem Äquivalent eines Bestandteils je nach der Verbindungsreihe, der er angehört, ein anderes Symbol, so wird dadurch die Verschiedenheit dieser Reihen, die auch in dem *Faraday*'schen Gesetze zum Ausdruck kommt, in günstiger Weise dokumentiert.

Digitized by Google

Dadurch daß das Neutralitätsgesetz von *Richter* in dieser Weise benutzt wurde, bot sich begründete Aussicht auf eine hypothesenfreie Entwicklung der chemischen Wissenschaft. Diese Entwicklung wurde aber durch das Eindringen physikalischer Hypothesen, die sich in der Folgezeit als zweckmäßig erwiesen haben, im Keime erstickt.

Kommt nämlich eine Substanz in mehreren Verbindungsstufen vor, so sind die kleineren Äquivalentzahlen einfache Bruchteile der größeren.

Zur Erklärung dieser Regelmäßigkeiten wandte *Dalton* die Atomhypothese auf chemische Verbindungen an. Er stellte sich, wie schon vor ihm *Lavoisier*, das Entstehen einer Verbindung so vor, daß die Atome der sich verbindenden Stoffe sich nebeneinanderlagern und als solche in dem Atom der Verbindung erhalten bleiben. Da aber nur eine Art von Atomen eines Stoffes denkbar ist, so ist auch das Gewichtsverhältnis zweier Atome verschiedener Stoffe konstant. Wenn sich also zwei Stoffe in mehreren Gewichtsverhältnissen miteinander verbinden, so verbinden sich ihre Atome, deren Gewicht konstant ist, in wechselnder Anzahl miteinander. In zwei Verbindungen, die zwei Bestandteile enthalten, müssen also die mit einer bestimmten Masse des einen Bestandteils verbundenen Massen des anderen zueinander in einfachem rationalem Verhältnisse stehen. Die Analysenzahlen zeigen, daß diese Deduktion richtig ist, daß ein Gesetz vorliegt, welches *Dalton* das Gesetz der multiplen Proportionen nennt.

Das sogenannte Gesetz der konstanten Proportionen ist also nicht als Gesetz, sondern als ein Kriterium für chemisch reine Verbindungen anzusehen, da mit seiner Hilfe aus der Fülle der natürlich vorkommenden Substanzen gerade die chemisch reinen ausgesucht werden. Es besagt also nur: Man kann Stoffe darstellen, die nach konstanten Verhältnissen zusammengesetzt sind; nur mit diesen, als

Digitized by Google

den chemisch reinen, beschäftigt sich die Chemie. Ist nun diese willkürliche Festsetzung einmal getroffen worden, so kann man die in dieser Gruppe von Substanzen auftretenden Regelmäßigkeiten als von unserer Willkür unabhängige Gesetze auffassen. Zu diesen wirklichen Gesetzen gehört das der multiplen Proportionen.

Die Atomhypothese erklärt das Gesetz von der Erhaltung der Masse und das der multiplen Proportionen in einfacher Weise. Es läßt sich nicht leugnen, daß die Annahme, daß durch Aneinanderlagerung zweier starrer, undurchdringlicher Atome ein Atom einer Verbindung entstehen soll, deren Eigenschaften von denen der Bestandteile völlig verschieden sind, äußerst unwahrscheinlich ist. Da aber für den Wert einer Hypothese nicht ihre Wahrscheinlichkeit, sondern nur ihre Zweckmäßigkeit in Betracht kommt, so steht die Anwendbarkeit der Atomhypothese außer Frage.

Da im Gegensatz zu den wechselnden Äquivalentgewichten, die Atomgewichte der Stoffe konstante Zahlen sein müssen, so ist es zunächst von größter Wichtigkeit, Anhaltspunkte für ihre Bestimmung aufzusuchen. Die erste Festsetzung darüber, die *Dalton* aus dem Gesetz der multiplen Proportionen ableitete, wurde das Prinzip der größten Einfachheit genannt. Da verschiedenen Stufen angehörende Verbindungen zweier Bestandteile mit einer bestimmten Masse des einen Massen des anderen verbunden enthalten, die zueinander in einfachem Verhältnis stehen, so kann man das gemeinsame Maß dieser wechselnden Massen als das Gewicht der Atome definieren. Ist nur eine einzige Verbindung zweier Bestandteile bekannt, so ist in ihr ein Atom des einen mit einem Atom des anderen verbunden. Dies ist der Fall bei dem Chlorwasserstoff, der in 100 Teilen 97,26 Teile Chlor und 2,74 Teile Wasserstoff enthält. Diese Zahlen verhalten sich also zueinander

Digitized by Google

wie die Atomgewichte. Setzt man nun willkürlich das Gewicht eines Atoms Wasserstoff als Einheit fest, so beträgt das des Chlors 35,5. Da im Kupferchlorür auf 100 g Kupfer 55,5 g Chlor, im Kupferchlorid dagegen 111 g Chlor entfallen, erstere Verbindung also, der Definition gemäß, mit einem Atom Kupfer ein Atom Chlor, die andere zwei Atome verbunden enthält, so beträgt das Atomgewicht des Kupfers 64. Da ferner Eisenchlorür mit 100 g Eisen 127 g Chlor, Eisenchlorid dagegen 190 g Chlor verbunden enthält, so sind im ersten Fall zwei, im zweiten drei Atome Chlor mit einem Atom Eisen verbunden, dessen Atomgewicht demnach 56 beträgt. Da man durch doppelte Umsetzung Eisenchlorür aus Eisenoxydul, Eisenchlorid aus Eisenoxyd darstellen kann, so gehören diese beiden Paare von Verbindungen je zu derselben Stufe, man kann also annehmen, daß in dem Oxydul zwei, im Oxyd drei Atome Sauerstoff mit einem Atom Eisen verbunden sind. Im Oxydul sind mit 56 g Eisen 16 g, im Oxyd 24 g Sauerstoff verbunden; das Atomgewicht des Sauerstoffs beträgt also 8. Dieselbe Zahl ergibt sich aus der Analyse des Wassers, in dem mit einem Gramm Wasserstoff 8 g Sauerstoff verbunden sind, und das aus Chlorwasserstoff durch doppelte Umsetzung entsteht. Da Schwefelwasserstoff in dieselbe Verbindungsstufe gehört wie das Wasser, so ergibt sich als das Atomgewicht des Schwefels die Zahl 16. Da im Oxydul des Stickstoffs ein, im Oxyd zwei, im Dioxyd vier Atome Sauerstoff angenommen werden müssen, so berechnet sich als Atomgewicht des Stickstoffs der Wert 14, woraus andererseits folgt, daß im Ammoniak mit einem Atom Stickstoff drei Atome Wasserstoff verbunden anzunehmen sind. Da man im Kohlenoxyd ein, im Dioxyd zwei Atome Sauerstoff neben einem Atom Kohlenstoff annehmen muß, so ergibt sich als dessen Atomgewicht die Zahl 6.

In der anorganischen Chemie haben die Atomgewichts-

Digitized by Google

zahlen vor den hypothesenfrei gefundenen Äquivalentgewichtszahlen keinen besonderen Vorzug, denn es ist eine Systematik auf Grund wechselnder Äquivalente wohl denkbar und nicht unübersichtlich, da die Zahl der Verbindungsstufen gering ist. In der organischen Chemie aber sind die Atomgewichtszahlen von unbestreitbarem Nutzen, da man nur eine einzige Atomgewichtszahl für den Kohlenstoff anzunehmen braucht, während jede der in anscheinend unbegrenzter Anzahl vorhandenen Verbindungsstufen des Kohlenstoffs die Bestimmung einer Äquivalentzahl verlangt. Die Atomgewichte haben sich also als praktisch erwiesen, und da sie das Gesetz der multiplen Proportionen veranschaulichen, so hat man sich zu ihren Gunsten entschieden. Es hängt natürlich von konventionellen Festsetzungen ab, nach welchem Prinzip man die Atomgewichtszahlen bestimmen will, und da sich diese Festsetzungen im Laufe der Zeit geändert haben, so ist auch die Größe der Zahlen Schwankungen unterworfen gewesen.

Das Prinzip der größten Einfachheit genügte als Festsetzung nicht; da nämlich dann, wenn sich zwei Bestandteile nur in einem Verhältnis miteinander verbinden, angenommen werden muß, daß ein Atom des einen Bestandteils mit einem des anderen verbunden ist, so muß man chemisch ähnlichen Verbindungen manchmal verschiedene Zusammensetzung zuschreiben. Um das zu vermeiden, führte *Dalton* neben dem Prinzip der Einfachheit das der Ähnlichkeit ein, welches verlangt, daß chemisch ähnlichen Stoffen analoge Zusammensetzung zuerteilt werden soll. Da aber eine scharfe Definition des Begriffes Ähnlichkeit unmöglich ist, so sind diese Festsetzungen ungenau, die mit ihrer Hilfe erzielten Resultate also mit Vorsicht zu verwenden.

Einen großen Schritt zur Klarstellung des Begriffes Ähnlichkeit tat *Mitscherlich* dadurch, daß er das sogenannte

Digitized by Google

Isomorphiegesetz aufstellte, nach welchem Substanzen, die analoge Zusammensetzung und dieselbe Kristallform besitzen, einander chemisch ähnlich sind, daß sich also die Äquivalentgewichte der Bestandteile dieser Stoffe zueinander verhalten wie die Atomgewichte. Kennt man also das Atomgewicht eines Bestandteiles einer Substanz, die zu einer isomorphen Reihe gehört, so kann man auch diejenigen der anderen Glieder bestimmen. Es ist einleuchtend, daß das Gesetz in allgemeiner Form nur heißen kann: „Es gibt Substanzen, die bei ähnlicher chemischer Zusammensetzung dieselbe Kristallform besitzen", und daß das Hereinziehen der Atomgewichte nur eine zwar zweckmäßige, aber willkürliche Festsetzung, eine Klassifikationsregel, ist.

Ähnlich konventionell ist die Fassung des *Dulong-Petit*'schen Gesetzes, nach welchem die Massen von festen elementaren Stoffen, die zueinander im Verhältnis der Atomgewichte stehen, zu ihrer Erwärmung um 1° dieselbe Wärmemenge nötig haben. Tatsächlich sagt das Gesetz ursprünglich nur, daß die Wärmemengen, die äquivalente Mengen fester Stoffe um denselben Temperaturgrad erwärmen, zueinander in einfachem Verhältnis stehen.

Die Atomgewichtszahlen, die man mit Hilfe dieser drei Regeln ermittelt hat, widersprechen einander nur in seltenen Fällen. Wo dies der Fall ist, wählt man einen der Werte und stellt den anderen als Ausnahme von dem Gesetz hin. Man könnte das *Dulong-Petit*'sche Gesetz als bindend für die Atomgewichtsbestimmungen hinstellen, dann würden sich Ausnahmen von dem *Mitscherlich*'schen Gesetz ergeben, und umgekehrt. Tatsächlich hat in zweifelhaften Fällen meistens das Feingefühl der Forscher entschieden, so daß beide Gesetze Ausnahmen aufweisen.

Für die stöchiometrische Berechnung der Umsetzungen fester und flüssiger Stoffe genügen die nach den oben an-

Digitized by Google

gegebenen Methoden bestimmten Atomgewichtszahlen vollkommen, für die Gase aber, deren Masse man beim praktischen Arbeiten nicht stets von neuem wägt, sondern aus dem Volumen berechnet, nachdem man einmal die Maße der Volumeinheit bestimmt hat, ist es wichtig, einfache Beziehungen zwischen der Atommasse der Substanzen und dem Volumen, das sie einnimmt, aufzusuchen oder durch Abänderung der Zahlen zu konstruieren. Da nun dem *Gay-Lussac*'schen Volumgesetz gemäß die Volumina von Gasen, die sich miteinander restlos verbinden, in einfachem rationalem Verhältnis zueinander stehen, so ist die nächstliegende Festsetzung, die *Berzelius* gewählt hat, die, daß die Massen von Gasen, die gleich große Volumina einnehmen, sich zueinander wie die Atomgewichte verhalten sollen. Da aber diese Festsetzung auf zahllose Widersprüche gegen die nach den vorher angeführten Prinzipien für elementare Gase bestimmten Zahlen stieß, nahm man von ihr Abstand und setzte fest, daß Massen gasförmiger Verbindungen, die gleich große Volumina einnehmen, sich wie deren Atomgewichte verhalten sollen.

Diese Festsetzung, die man der *Avogadro*'schen Hypothese entsprechend *Avogadro*'sche Regel nennt, machte die Abänderung einiger Atomgewichtszahlen notwendig. Da nicht, wie es die bis dahin gebräuchlichen Atomgewichte verlangen, 9 g, sondern 18 g Wasserdampf ein ebenso großes Volumen einnehmen, wie 36,5 g Chlorwasserstoff, so muß das Atomgewicht des Sauerstoffs verdoppelt werden, wenn man die mit 9 Teilen Sauerstoff oder mit 35,5 Teilen Chlor verbundene Menge Wasserstoff als Einheit beibehalten und Doppelatome von der Form H_2O_2 vermeiden will. Dasselbe gilt für die Zahl des Schwefels, des Kohlenstoffs u. a. m.

Da nun die Atommengen gasförmiger oder vergasbarer Elemente kleinere Volumina einnehmen, als die der Verbindungen, so muß man sie entweder zu den Ausnahmen

Digitized by Google

zählen, also eine prinzipielle Unterscheidung zwischen elementaren und zusammengesetzten Gasen machen, oder zwischen Atommassen und den Massen, die der *Avogadro*'schen Regel gehorchen, unterscheiden. Man hat sich zu letzterem entschlossen und die Tatsachen im Sinne der Atomhypothese folgendermaßen gedeutet: Die kleinsten Teilchen der Elemente, die Atome, sind nur mit anderen Atomen verbunden denkbar, und zwar sowohl mit solchen derselben, als auch mit solchen anderer Art. Zur Unterscheidung von den Atomen nennt man die kleinsten Teilchen von Verbindungen Moleküle. Der Atomgewichtsbestimmung nach der *Avogadro*'schen Regel muß also eine Molekulargewichtsbestimmung vorausgehen. Das Atomgewicht eines Elementes ist die Masse der kleinsten Menge desselben, die in der Volumeinheit sämtlicher in gasförmigem Zustand befindlicher Verbindungen dieses Elementes gefunden worden ist. Als Einheit nimmt man die in derselben Weise ermittelte Menge Wasserstoff an, oder, nach der neuen Abmachung, den sechzehnten Teil der Menge Sauerstoff. Da man übereingekommen ist, die Molekulargröße der Systematik chemischer Verbindungen zugrunde zu legen, so sind die mit Hilfe der *Avogadro*'schen Regel bestimmten Atomgewichte als bindend festgesetzt, die nach anderen Methoden ermittelten, von diesen abweichenden Zahlen verworfen worden; der Geltungsbereich des Isomorphiegesetzes wird auf ein winziges Gebiet beschränkt, dem *Dulong-Petit*'schen Gesetze werden zahlreiche Ausnahmen zuerteilt; Elemente, die sich nicht in das periodische System einreihen lassen, werden zu gesonderten Gruppen zusammengefaßt. Dieses Verfahren hemmt den Fortschritt der Wissenschaft in keiner Weise, ist ihm im Gegenteil dienlich, da die Abänderungen der Zahlen nicht die Folge von hypothetischen Erwägungen sind, sondern nur aus Zweckmäßigkeitsgründen vorgenommen worden sind.

Digitized by Google

Da nicht alle Verbindungen verdampft werden können, so sind die sogenannten osmotischen Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte eine glückliche Ergänzung der Dampfdichtemethode. In den meisten Fällen stimmen die nach den verschiedenen Methoden bestimmten Werte miteinander überein, manchmal aber sind Abweichungen zu beobachten. Man ist nun übereingekommen, den kleinsten der gefundenen Werte zu wählen, so lange dieser nicht die Annahme von Bruchteilen der gebräuchlichen Atomgewichte erfordert. Liefert eine Methode größere Werte, so spricht man von assoziierten, liefert sie kleinere, von dissoziierten Molekülen.

Ist der nach der Dampfdichtemethode ermittelte Wert kleiner als der mittels der anderen Methoden gefundene, so muß man feststellen, ob der Dampf einheitlich ist, oder ob die Substanz in ungleichartige Stoffe zerfallen ist. Im letzteren Fall ist der gefundene Wert unbrauchbar. Während nun die Dissoziation der Gase in ungleichartige Bestandteile experimentell nachweisbar ist, ist die sogenannte elektrolytische Dissoziation von Stoffen, die in Flüssigkeiten aufgelöst sind, eine unbewiesene, durch die Zweckmäßigkeit diktierte, konventionelle Festsetzung. Wollte man nämlich die für Elektrolyte ermittelten Werte als normal hinstellen, so müßte man die meisten der gebräuchlichen Atomgewichte abändern, was inkonsequent wäre, da man der Urabmachung gemäß die Ergebnisse der Dampfdichtebestimmung als bindend ansehen und im ganzen die der anderen Methoden als Notbehelf betrachten soll.

Digitized by Google

Vierter Abschnitt.

Entwickelung der Systematik.

Klassifikationsprinzipien. Substitutionsregel. Wertigkeit. Benzolkern. Stereochemie.

Die Molekulargröße der Substanzen ist deshalb der Atomgewichtsbestimmung zugrunde gelegt worden, weil sich mit ihrer Hilfe eine Klassifikation chemischer Substanzen bewerkstelligen läßt. Die Grundlagen dieses Systems sind folgende:

1. Die sich auf das Gesetz von der Erhaltung der Masse stützende Hypothese, daß die Substanzen aus kleinen Teilchen bestehen, welche aus Atomen der Elemente zusammengesetzt sind, die ein unveränderliches Gewicht, das Atomgewicht, besitzen;

2. die *Avogadro*'sche Regel, nach welcher in gleich großen Räumen c. p. vergleichbare (molekulare) Mengen verschiedener Gase vorhanden sind.

Die nächstliegende Art der Klassifikation ist also diejenige, welche die Stoffe nach Art und Zahl der Atome einteilt, die den oben besprochenen Gesetzmäßigkeiten gemäß im Molekül anzunehmen sind. Für die anorganische Chemie genügt diese Klassifikation vollständig, da sie nur eine kleine Anzahl von Stoffen zu unterscheiden hat, die aus denselben Elementen gebildet sind. Für die Fülle der organischen Verbindungen reicht sie nicht aus, da es in ihr zahllose voneinander verschiedene Substanzen gibt, die

Digitized by Google

dieselbe Dampfdichte und dieselbe prozentualische Zusammensetzung haben.

Um auch diese voneinander zu unterscheiden, stellt man jedes Atom im Molekül an einen bestimmten Platz, ordnet also je nach den chemischen Eigenschaften der Substanz die Atome in anderer Weise. Da sich die chemischen Eigenschaften hauptsächlich im Austausch einzelner Bestandteile gegen andere, also in doppelter Umsetzung, oft auch in Aufnahme oder Abgabe einer Substanz erkennen lassen, so hat man eine große Variationsmöglichkeit für die Lagerung der Atome im Molekül, da man sie zuerst zu Gruppen in mannigfacher Weise zusammensetzen und die Gruppen miteinander in mehreren Variationen kombinieren kann.

Zunächst ist die Formulierung einer bestimmten Reaktion völlig willkürlich, hat man aber eine Formel festgesetzt, so muß man alle analogen Reaktionen analog formulieren. Die Untersuchungen von *Dumas* haben ergeben, daß Chlor und ähnliche Elemente auf eine Verbindung in der Art einwirken können, daß ein Bestandteil, z. B. Wasserstoff mit Chlor verbunden aus der Verbindung austritt, und daß eine dem entwichenen Wasserstoff äquivalente Menge Chlor in die Verbindung eintritt. Es hat sich nun als zweckmäßig herausgestellt, bei der Klassifikation dem substituierenden Chloratom denselben Platz im Molekül zu geben, den das substituierte Wasserstoffatom besessen hat. Dieselbe Regel gilt für die doppelte Umsetzung, stets läßt man den neu eintretenden Bestandteil den Platz des austretenden einnehmen, gleichgültig ob es sich um elementare oder zusammengesetzte Bestandteile, um Atome oder Atomgruppen handelt. Da die Ersetzung der Atome durch Atomgruppen mittels doppelter Umsetzung vor sich geht, so sind, der Urfestsetzung gemäß, die Gruppen den Atomen äquivalent. Diese Substitutionsregel ermöglicht die Unterscheidung

Digitized by Google

einer großen Anzahl von Substanzen, die nach den ersten Kriterien dieselbe Zusammensetzung besitzen.

Wenn ein Teil eines elementaren Bestandteils anders reagiert als der Rest, so gibt man ihm einen ausgezeichneten Platz. In Säuren ist z. B. ein Teil des Wasserstoffs durch Metall substituierbar, der Rest dagegen nicht. Da nun alle organischen Säuren auf ein Atom ersetzbaren Wasserstoffs wenigstens ein Atom Kohlenstoff und zwei Atome Sauerstoff enthalten, so faßt man diese vier Atome zu einer Gruppe zusammen. Substituiert man in dieser Gruppe ein Atom Sauerstoff durch Wasserstoff, so verliert die Substanz den Charakter einer Säure, während die Substituierbarkeit des Wasserstoffs durch Metall bestehen bleibt. Diese geht erst verloren, wenn auch das zweite Atom Sauerstoff substituiert worden ist, sie ist also an das Vorhandensein eines Atoms Sauerstoff gebunden. Da man nun das durch Metall ersetzbare Wasserstoffatom nie allein, sondern nur zugleich mit einem Atom Sauerstoff durch Chlor ersetzen kann, so faßt man ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff zu einer Gruppe zusammen, die einem Atom Chlor äquivalent ist, da sie durch ein solches ersetzbar ist.

Sucht man nun unter dieser Voraussetzung die größte Zahl von Äquivalenten von Wasserstoff oder anderen Bestandteilen, die mit einem Atom Kohlenstoff verbunden sind, so findet man die Zahl 4 *(Frankland)*. Dadurch, daß man diese Zahl, die Valenz des Kohlenstoffs, als unveränderlich annimmt *(Kekulé)*, schafft man sich ein gutes Mittel, die Verbindungsstufen des Kohlenstoffs für die Systematik zu verwerten. Gibt man nämlich jedem Bestandteil, sei er nun elementar oder zusammengesetzt, eine bestimmte Wertigkeit, für welche man die als Einheit hingestellte Wertigkeit des Wasserstoffs als Maß annimmt, so muß in allen organischen Verbindungen die Summe der Wertigkeiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Atome

Digitized by Google

oder Atomgruppen stets die Zahl 4 ergeben. Es ist klar, daß, wenn man die Wertigkeit des Kohlenstoffs willkürlich als konstant annimmt, die der meisten anderen Elemente je nach der Verbindungsstufe variabel sein muß. Diese Annahme schadet der Einfachheit des Systems wenig, da die Zahl dieser Stufen gering ist. Die Wertigkeit der Bestandteile drückt man in den Formeln durch Striche aus, durch die man ihre Symbole miteinander verbindet. Da Substanzen, in denen diesen Festsetzungen gemäß mit Kohlenstoff ein mehrwertiger Bestandteil verbunden ist, einwertige Stoffe so lange aufnehmen können, bis an dem Kohlenstoff nur noch einwertige Bestandteile haften, so nennt man erstere Substanzen ungesättigt, letztere gesättigt.

Mit Hilfe dieser Festsetzungen gelingt es, für alle Stoffe eine Formel aufzustellen, das ist ihren Platz im System aufzufinden. Man ermittelt nach einer der gebräuchlichen Methoden das Molekulargewicht, mit Hilfe der quantitativen Analyse und des Molekulargewichts die Anzahl der im Molekül anzunehmenden Atome, mit Hilfe von Additionsreaktionen die Verbindungsstufe, mit Hilfe doppelter Umsetzung die Atomgruppen. Da das Verhalten einiger Atomgruppen sich mit der Annahme kettenförmiger Bindung nicht in Einklang bringen läßt, so nimmt man zu ringförmiger seine Zuflucht *(Kekulé)*; da manchen isomeren Stoffen dieselbe in einer Ebene geschriebene Formel zukommt, so nimmt man, um sie voneinander zu unterscheiden, perspektivische, räumlich zu denkende Formeln zu Hilfe. Das in dieser Weise konstruierte System hat sich als leistungsfähig und zweckmäßig erwiesen. Sieht man von einigen tautomeren Substanzen ab, deren Verhalten man nicht durch eine einzige Formel ausdrücken kann, so kann man sagen, daß es bisher gelungen ist, jedem Stoff seinen Platz anzuweisen. Allerdings scheint die Grenze der Leistungsfähigkeit fast erreicht zu sein. Will man sich dazu entschließen,

Digitized by Google

auch die Energieänderungen, die bisher gar nicht berücksichtigt worden sind, in Betracht zu ziehen, so kann das System noch stark erweitert werden.

In gewisser Beziehung ähnelt die Arbeit des „organischen Chemikers" derjenigen des „botanischen Systematikers", denn beide suchen vermittelst genauer Erforschung der Analogien und der Unterscheidungsmerkmale den Objekten ihrer Untersuchung den ihnen zukommenden Platz in einem System anzuweisen, das sie selbst nach Gesichtspunkten der Zweckmäßigkeit konstruiert haben. Während aber das Beobachtungsmaterial des Botanikers beschränkt ist, besitzt der Chemiker die Möglichkeit, mit Hilfe empirischer Regeln Stoffe darzustellen, welche die Stelle im System ausfüllen, die er besetzen will, andererseits auch aus Naturprodukten dargestellten chemisch reinen Stoffen ihren Platz anzuweisen. Diese Mannigfaltigkeit der Arbeit, das Analysieren und Synthetisieren, bei welchem man Abbauen und Aufbauen unterscheiden kann, gibt der chemischen Forschung einen ganz besonderen Reiz.

Die Erfolge, welche die Chemiker mit Hilfe dieses Systems errungen haben, sind Beweis genug für dessen Zweckmäßigkeit. Die Einfachheit der chemischen Formelsprache hat nur noch in der mathematischen Zahlensprache einen Rivalen. Sie gestattet uns, dem Ziel der Naturwissenschaft möglichst nahe zu kommen, die Dinge der Natur in vollständiger und einfacher Weise zu beschreiben. Aber man muß immer im Auge behalten, daß die Formeln tatsächlich nichts weiter bedeuten als eine kurze Beschreibung der Entstehungs- und Umwandlungsmöglichkeiten der Stoffe. Die Chemiker aber lieben es, sie als vergrößertes Bild eines Moleküls zu betrachten und sich aus diesen Molekülen eine Märchenwelt aufzubauen; wenn diese Konstruktionen auch noch so kunstvoll, ja künstlerisch sind, so haben sie mit der Erscheinungswelt keine Ähnlichkeit. Die Verkennung

Digitized by Google

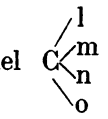
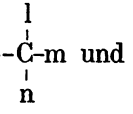
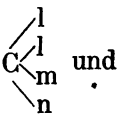
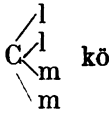
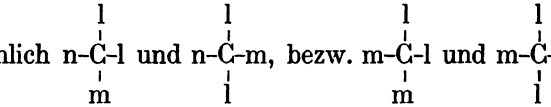
dieser Tatsache hat den Anlaß zu viel unnützer Gedankenarbeit gegeben, deren Ergebnis stets das Ignorabimus sein wird.

Hierfür liefert die Hypothese von der Lagerung der Atome im Raume ein gutes Beispiel. Jedem Unbefangenen muß es eigentümlich erscheinen, daß man für gewisse Stoffe eine Lagerung der Atome im Raume besonders hervorhebt, da doch alle Substanzen räumliche Gebilde sind. Daß es überhaupt eine Hypothese gibt, die die Lagerung der Atome in einer Ebene annimmt, rührt daher, daß man die zum Zweck der Systematik aufgestellten Formeln als vergrößerte Bilder der Moleküle hinstellt, was unter keinen Umständen statthaft ist. Die Systematik ist nach dem vorhergehenden so entstanden, daß man von allen Stoffen gleich große Gasvolumina analysierte, für die kleinste Menge eines elementaren Stoffes, die in diesen Substanzmengen gefunden worden war, ein Symbol festsetzte, und nun dem Gesetz von der Erhaltung der Masse gemäß diese Symbole nebeneinander schrieb.

Die Vorstellung, daß in derselben Weise, in der man nach willkürlichen durch Konvention bestimmten Regeln die untersuchte Substanzmenge aus den durch die Symbole bezeichneten Mengen elementarer Stoffe zusammensetzt, auch die fingierten kleinsten Teilchen der Verbindungen, die Moleküle, aus den fingierten kleinsten Teilchen der Elemente, den Atomen, aufgebaut sind, und daß die Atome im Molekül ebenso gelagert sind, wie die Symbole in der Formel, hat natürlich nur den Wert einer Arbeitshypothese, die möglich aber nicht notwendig ist.

Weil immer zwei einander ähnliche, aber nicht identische Substanzen, denen die Systematik ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zuschreibt, an einem einzigen Platz im System untergebracht werden müssen, so hat man zu ihrer Unterscheidung zu räumlicher Darstellung gegriffen. Man

Digitized by Google

ist nämlich gezwungen, in der Formel  den mit C verbundenen Symbolen eine bestimmte Stelle zu geben, da sonst die Unterscheidung der Isomeren unmöglich ist. Bliebe man bei der Formulierung in einer Ebene, so wären zwar zwei verschiedene Formeln denkbar, nämlich und  , für Substanzen von der Formel  und  könnte man dann aber auch je zwei Formeln konstruieren, nämlich  . Da aber diese Isomeriepaare nicht aufgefunden worden sind, so ist die geometrische Festlegung der Symbole bei in einer Ebene geschriebenen Formeln unzweckmäßig. Stellt man aber das Symbol C in das Zentrum eines Oktaeders und befestigt man die anderen Symbole an dessen Ecken, so ergibt sich eine Formulierung, die allen Isomerieerscheinungen gerecht wird.

Ein Beweis aber, daß die Atome im Molekül räumlich so gelagert sind, wie die Symbole in der Formel, muß zu ähnlichen Ergebnissen führen, wie ein Beweis dafür, daß eine Kirche ebenso aussieht wie das geschriebene Wort, das eine Kirche bezeichnet.

Digitized by Google

Fünfter Abschnitt.

Theorie der Lösungen.

Van 't Hoffs Theorie. Elektrolytische Dissoziation. Unzulänglichkeit der Molekulartheorie zur Erklärung der Elektrolyse.

Die *van 't Hoff*'sche Theorie der Lösungen steht auf dem Boden der Molekulartheorie. Sie geht von der Annahme aus, daß Lösungen Gemische des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff seien, daß also die Moleküle des Gelösten sich in gleichmäßiger Verteilung neben denen des Lösungsmittels befinden. Ebenso wie der Atomhypothese gemäß im Molekül die Atome als solche nebeneinandergelagert enthalten sind, ebenso enthalten die Lösungen die Moleküle nebeneinander und unabhängig voneinander. Diese Hypothese ist zur Erklärung mancher im Verhalten von Lösungen auftretender Gesetzmäßigkeiten anwendbar. Wenn man nämlich mit Hilfe der Dampfdichtemethode ermittelte äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe in gleich großen Mengen eines Lösungsmittels auflöst, so wird dessen Gefrierpunkt und Siedepunkt von allen in derselben Weise beeinflußt. Diese Tatsache ermöglicht die Molekulargewichtsbestimmung mittels der sogenannten osmotischen Methoden. Häufig ergeben beide Methoden denselben Wert, weichen die Werte voneinander ab, so wählt man den kleinsten, solange er sich mit den geltenden Atomgewichtszahlen in Einklang bringen läßt. Dies ist für die Molekular-

Digitized by Google

größe von Elektrolyten, die in wässriger Lösung ermittelt worden ist, nicht der Fall, da er sich kleiner ergibt, als es unter den gegebenen Bedingungen der Fall sein dürfte. Wollte man also die so ermittelten Molekulargewichte als normal ansehen, so müßte man sämtliche Atomgewichtszahlen verkleinern, wodurch das System zwar einheitlicher, aber komplizierter gestaltet würde.

Um diese Umwälzung zu vermeiden, hat man sich entschlossen, die für Elektrolyte in wässriger Lösung ermittelten Werte als Ausnahmen gelten zu lassen, für diese Substanzen also eine Dissoziation in Lösung anzunehmen. Diese Annahme führt zunächst zu Widersprüchen mit dem herrschenden System, denn einerseits liegt gar kein Grund vor, an eine Dissoziation in ungleichartige Bestandteile zu denken wie bei manchen dissoziierten Gasen, andererseits ist eine solche in untereinander gleichartige Bestandteile undenkbar, da ein Atom als unteilbar definiert worden ist. Andere Betrachtungen, die das Verhalten der Elektrolyte unter dem Einfluß des elektrischen Stromes erklären sollen, haben zu der Annahme ungleichartiger Bestandteile geführt.

Der *Dalton*'schen Hypothese gemäß werden die das Molekül zusammensetzenden Atome durch die Affinitätskräfte zusammengehalten, die bei der Zersetzung durch den elektrischen Strom von diesem überwunden werden. Die Elektrolyse bedeutet also das Auseinanderreißen der Bestandteile des Moleküls mittels elektrischer Anziehung. Da sich nun diese Bestandteile, die Jonen genannt werden, nur an den Elektroden, und zwar in äquivalenten Mengen, abscheiden, so läßt man in derselben Zeit an beiden Elektroden dieselbe Anzahl von Molekülen zerrissen werden. Während dann ein Bestandteil an den Elektroden festgehalten wird, wirkt der andere auf die ihm zunächst gelegenen Moleküle so ein, daß unter der Wirkung der verfügbar gewordenen Affinitätskraft alle ihre Bestandteile aus-

Digitized by Google

tauschen *(Grotthuß)*. Geht dieser Austausch von beiden Seiten her mit derselben Geschwindigkeit vor sich, so nimmt die Konzentration an allen Punkten der Lösung gleichmäßig ab. Da dies aber meistens nicht der Fall ist, sondern die Konzentrationsänderung an den Elektroden verschieden groß ist, so läßt man die Einwirkung der Jonen auf die Moleküle von der Seite her, an der die schnellere Abnahme zu bemerken ist, mit größerer Geschwindigkeit von statten gehen. Die Jonen haben also individuelle Wanderungsgeschwindigkeit *(Hittorf)*.

Viele Versuche haben gezeigt, daß die Affinitätskraft sehr bedeutend ist. Da man aber bei Anwendung unpolarisierbarer Elektroden mittels schwacher Ströme Metall an der Kathode abscheiden kann, so muß man die Deutung fallen lassen, daß die Elektrolyse in einer Überwindung der Affinitätskraft besteht. Man muß vielmehr diese Tatsache so deuten, als sei ein, wenn auch verschwindend kleiner Teil der aufgelösten Moleküle schon vor der Einwirkung des Stromes in ihre Jonen zerfallen, und als würden diese freien Jonen von den Elektroden angezogen *(Clausius)*. Bei sehr großer Verdünnung kann man also annehmen, daß alle aufgelösten Moleküle dissoziiert sind. Mittels dieser Annahme könnte man nun wieder die Tatsache deuten, daß die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung zunimmt und bei einer bestimmten Verdünnung ein Maximum erreicht. Man läßt eben die Elektrizität mit Hilfe der Jonen transportiert werden, so daß die maximale molekulare Leitfähigkeit ein Maß ist für die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Jonen *(Kohlrausch)*.

Da nun schließlich bei der Verdünnung, bei welcher die molekulare Leitfähigkeit ein Maximum erreicht hat, das nach den osmotischen Methoden ermittelte Molekulargewicht ein Minimum aufweist, in derselben Lösung also eine Dissoziation der Moleküle und ein Zerfall in die Jonen ange-

Digitized by Google

nommen wird, so kombiniert man diese beiden Annahmen, indem man festsetzt, daß Elektrolyte in wässriger Lösung in ihre Jonen dissoziiert sind *(Arrhenius)*. Man vermeidet auf diese Weise die allzu große Ansprüche an das Vorstellungsvermögen stellende Annahme, daß die Atome in Lösung geteilt seien, und schafft sich gleichzeitig eine Erklärung für den Wechsel der molekularen Leitfähigkeit. Es fehlt nun noch eine Hilfsannahme, die erklären soll, weshalb sich die Jonen, die doch verschieden große Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen, nicht an den Elektroden ansammeln, ehe sie abgeschieden werden. Man belädt zu diesem Zweck die Jonen mit großen Elektrizitätsmengen, derart, daß entgegengesetzt geladene Jonen einander gleichsam mechanisch anziehen, während der chemische Zusammenhang gelöst ist. Dieser Festsetzung gemäß besteht die Stromleitung darin, daß die Elektrizität der Elektroden die ihr entgegengesetzt geladenen Jonen anzieht und sich mit deren Elektrizität zu nicht polaren Energiearten verbindet, während die entladenen Jonen sich im Atomzustande abscheiden. Da nun dem *Faraday*'schen Gesetze gemäß die Abscheidung eines Grammions 96540 Coulombs erfordert, so muß man auch dieser Menge von Jonen dieselbe Ladung zuerteilen.

Die Lösung eines Elektrolyten enthält also neben den Molekülen des Lösungsmittels solche des gelösten Stoffes und außerdem elektrisch geladene Jonen, welche allein den Strom leiten, und welche den Gefrierpunkt und den Siedepunkt der Lösung in derselben Weise beeinflussen, wie die Moleküle selbst.

Diese Hypothese erklärt eine Reihe von Gesetzen in einfacher Weise, sie versagt aber, wenn sie die Energieänderungen, die während der Elektrolyse stattfinden, erklären soll. Sowohl die Hypothese der Dissoziation der Moleküle in Jonen, als auch die der Jonenladungen ist ohne

Digitized by Google

Berücksichtigung der Energieverhältnisse abgeleitet worden. Der bei der Elektrolyse zu beobachtende Vorgang ist der, daß, während die in die Lösung hineingeleitete Elektrizität verbraucht wird, die Jonen an den Elektroden abgeschieden werden, daß also die Moleküle unter Aufnahme von elektrischer Energie zersetzt werden. Diese elektrische Energie muß der bei der Bildung des Elektrolyten auftretenden Energietönung äquivalent sein. Da dem *Faraday*'schen Gesetze gemäß zur Abscheidung eines Grammäquivalentes stets dieselbe Elektrizitätsmenge verbraucht wird, so muß die zur Zerlegung der verschiedenen Elektrolyte nötige Spannung jedesmal einen anderen Wert haben. Mit dieser Betrachtung steht die Tatsache in scheinbarem Widerspruch, daß bei Anwendung von Elektroden, die aus demselben Metall bestehen, das in dem Elektrolyten vorhanden ist, ein Strom von äußerst geringer Spannung genügt, um Metall an der Kathode abzuscheiden. Tatsächlich handelt es sich dabei gar nicht um eine Zersetzung der aufgelösten Moleküle, sondern um den Transport des Metalls von der Anode zur Kathode. Behauptet man als Anhänger der Molekulartheorie, ein solcher Transport sei ohne Zersetzung der Moleküle undenkbar, so muß man auch die zu der Zersetzung notwendige Spannung bewilligen, was mit den Versuchsergebnissen nicht in Einklang zu bringen ist. Greift man nun zu *Clausius*' Hypothese der Dissoziation, die sich aus der kinetischen Energietheorie ableitet, so konstruiert man ein Perpetuum mobile zweiter Art. Nimmt man nämlich die Jonen, die dadurch entstehen, daß einige Moleküle infolge heftigen Anpralls zerfallen, aus dem System heraus, so muß man sich dieses abkühlen. Erst wenn die Wärme der Umgebung das System wieder erwärmt hat, kann die Dissoziation von neuem beginnen. Man kann also mit Hilfe der Wärme der Umgebung die Elektrolyte zersetzen und diese Wärme in arbeitsfähige Energieformen umwandeln.

Digitized by Google

Läßt man aber den Energieverlust, den das System durch die Entfernung der Jonen erleidet, durch die hinzugebrachte Elektrizität ersetzt werden, so muß diese, da das *Faraday*'sche Gesetz gültig bleibt, die nötige Zersetzungsspannung besitzen. Dann aber ist die Annahme einer Dissoziation überflüssig. Zur Erklärung der Vorgänge energetischer Art, die bei der Elektrolyse mittels unpolarisierbarer Elektroden zutage treten, reicht also die Molekulartheorie nicht aus.

Denselben Mangel wie die *Clausius*'sche Dissoziationshypothese weist auch die aus ihr abgeleitete *Arrhenius*'sche auf, auch sie vernachlässigt die Energieverhältnisse vollständig. Aber auch außerdem weist sie einige Ungenauigkeiten auf. Zunächst stellt sie, wie die meisten „Erklärungen", eine Petitio Prinzipii dar; um mittels der Molekulartheorie zu erklären, daß der Strom die Moleküle in Jonen spaltet, läßt sie schon gespalten sein, um zu erklären, daß die Elektrizität der Elektroden die Jonen anzieht, gibt sie diesen schon von vornherein elektrische Ladung. Die chemischen Symbole bekommen schwankende Bedeutung. Ursprünglich bedeutet ein Symbol, z. B. Na oder Cl, ein Atom dieser Stoffe, NaCl ein Molekül Chlornatrium. Da nun Na und Cl unter Wärmeentwicklung in NaCl übergehen, so ist die Summe ihrer Energiegehalte größer als der der Verbindung. Da nun die Jonen $Na^{\cdot}$ und Cl' dadurch aus der Verbindung entstehen, daß diese derart in ihre Bestandteile zerfällt, daß ein Teil ihrer inneren Energie in elektrische Ladungen übergeht, so müssen sie energieärmer sein als die Atome Na und Cl, in welche sie nur durch Energieaufnahme, nicht durch Abgabe der Ladung übergehen können. Die Hypothese verlangt aber, daß das Jon seine Ladung abgibt und dadurch in das Atom übergeht. Die Jonenladungen können also gar keine Energiemengen sein. Tatsächlich stellen sie nur die Fähigkeit vor,

Digitized by Google

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg.

Vorfragen der Naturphilosophie.

Von

Otto Freiherr von der Pfordten,
Privatdozent an der Universität Straßburg.

Gr. 8. Geheftet **3.80** Mark.

„ . . . . Das vorliegende Buch ist nun von ganz besonderem Interesse für den Chemiker, insofern es an alle Philosophen die ernste Mahnung richtet, an den Grundtatsachen der Chemie nicht ferner in Unkenntnis oder Unachtsamkeit vorüberzugehen. In der Tat scheint das irrige und längst widerlegte Urteil Kants über den wissenschaftlichen Wert chemischer Erkenntnis noch in vielen Köpfen zu spuken. Sehen wir doch leider bis in die neueste Zeit hinein selbst Forscher von gutem Namen bemüht, die aus der eigenen Wissenschaft entsprossenen Grundlagen gering achtend, ihr ganzes Lehrgebäude auf Stützen aufbauen, welche sie der physikalischen Schwesterwissenschaft entlehnen, und die der neuen Belastungsprobe auf die Dauer unmöglich standhalten können. Das Verkehrte dieses Vorgehens muß aber jedem Fachgenossen klar werden, der das v. d. Pfordtensche Buch mit Aufmerksamkeit durchliest. „Es muß auffallen", so sagt der Autor bei der Besprechung von Realismus und Phänomenalismus, „daß in allen einschlägigen Betrachtungen lediglich die Gebiete der Mathematik und Physik, speziell der Geometrie und Mechanik ins Auge gefaßt werden, noch ganz wenig aber meines Wissens das der Chemie." Ihm erscheint die Chemie gerade als diejenige Wissenschaft, von der am ehesten ein Aufschluß zu erwarten ist; deren Resultate es speziell verdienen, auf ihren Erkenntniswert geprüft zu werden. „Ich kann mir keine stärkere Prüfung der Hypothese denken, als die der chemischen Atomtheorie durch die experimentelle Synthese. Es wäre sehr erfreulich, wenn viele andere Theorien so sicher fundiert wären . . ." Wie der Verf. nun eine Brücke baut von der Welt des Gedankens zu der Welt der realen Dinge, wie gerade die Tatsachen der chemischen Synthese ihm den Beweis in die Hand geben, daß eine Außenwelt existiert, die wir zu erkennen vermögen, mag man im Original selbst nachlesen. Es lohnt wohl der Mühe.

Das Buch beschäftigt sich sehr eingehend mit den Ostwaldschen und Machschen Ideen und Theorien. Der Autor erkennt Ostwald durchaus das Verdienst zu, in wichtigen Fragen als Erster eine Diskussion angeregt zu haben, hält aber auch mit seiner Kritik nicht zurück, wo dessen Ausführungen mangelhaft, seine Beweise fadenscheinig sind. Der Wert der Energielehre wird abgewogen gegen denjenigen der Atomtheorie . . . . Aus den Betrachtungen auf Seite 75 geht hervor, daß dem Autor die Nernstsche Hypothese von der Existenz zweier chemischer Grundstoffe + E und — E nicht bekannt ist. Man mag diese Hypothese für sehr unglücklich halten; man kann der Meinung sein, daß sie geeignet ist, die in schöner Entwicklung befindliche Elektronentheorie eher zu schädigen als zu fördern; man kann sie als unbewiesen, ja auch als unwahrscheinlich bezeichnen. Aber man darf diese Hypothese, wie die Dinge einmal liegen, wohl nicht gänzlich ignorieren, wenn man von einem Gegensatz zwischen Materie und Elektrizität spricht.

So wird das Buch den einen an dieser, den anderen an jener Stelle zum Widerspruch reizen und zu weiterem Nachdenken anregen. Interessant und lesenswert bleibt es aber für alle unsere Fachgenossen. **Wir haben hier endlich eine Erkenntnistheorie, der in ihren Grundzügen jeder Naturforscher innerlich und ehrlich zustimmen kann.**

H. Erdmann in Zeitschrift für angewandte Chemie 1908. Heft 4.

C. F. Wintersche Buchdruckerei.

Digitized by Google